

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-221121**

(43)Date of publication of application : **04.09.1990**

(51)Int.Cl.

C01G 23/00

**C23C 18/12**

(21)Application number : **01-336166**

(71)Applicant : **UNITED TECHNOL CORP <UTC>**

(22)Date of filing : 25.12.1989

(72)Inventor : **GALASSO FRANCIS S**

(30)Priority

Priority number : 88 289112    Priority date : 23.12.1988    Priority country : US

## (54) PRODUCTION OF THIN FILM OF FERROELECTRIC MATERIAL

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve production efficiency by mixing an aq. soln. of a Ba salt, a Ti salt and a soln. contg. specific elements which may be subst'd. with Ba and depositing the mixture as a colloidal suspension on a substrate and burning the film after drying, thereby forming a thin film.

**CONSTITUTION:** The aq Ba salt soln., such as barium acetate, the Ti salt, such as titanium ethoxide, and the soln. prepd. by dissolving an org. compd. contg. Sr, Rb, Cs and rare earth elements capable of substituting part or the whole of B, such as 2, 4 pentadione strontium) are mixed, and the mixture is deposited as the colloidal suspension on the substrate by means, such as immersing, injecting and coating, by which the thin film having a desired thickness is formed. The thin film is then heated at a relatively middle temp. from 100 to 300° C to remove the solvent residue and is further heated at a high temp. from 500 to 1,000° C, by which the entire moisture, such as hydrated water, is evaporated and the direct reaction of the Ba and the Ti is effected. The barium titanate thin film of a perovskite type structure having an average grain size of 50 to 300 Å is obtd.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-221121

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>C 01 G 23/00  
C 23 C 18/12

識別記号

C

庁内整理番号

8216-4G  
7730-4K

⑬公開 平成2年(1990)9月4日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭発明の名称 強誘電性薄膜の製造方法

⑰特 願 平1-336166

⑱出 願 平1(1989)12月25日

優先権主張 ⑲1988年12月23日⑳米国(US)㉑289,112

⑳発 明 者 フランシス エス. ガ アメリカ合衆国, コネチカット, マンチエスター, グリー  
ラツソ ン マナー ロード 13㉒出 願 人 ユナイテッド テクノ アメリカ合衆国, コネチカット, ハートフォード, ファイ  
ロジャーズ コーポレー ナンシヤル ブラザ 1  
ション

㉓代 理 人 弁理士 志賀 富士弥 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

強誘電性薄膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) バリウム塩を水に溶解して第一の溶液を調製する工程と、

チタン塩を有機溶媒に溶解して第二の溶液を調製する工程と、

上記第一の溶液と第二の溶液を混合してコロイド状態濁液を形成する工程と、

上記コロイド状態濁液を膜形成基盤上に付着させる工程と、

前記コロイド状態濁液から形成される層を乾燥して、溶媒を除去する工程と、

上記乾燥されたコロイド状態濁液を燃焼して薄膜を形成する工程から成ることを特徴とする、チタン酸バリウム型の強誘電性素材を用いた薄膜の製造方法。

(2) 前記バリウムの一部もしくは全部が、ストロンチウム、ルビジウム、セシウム及び希土類元

素から選択される一種以上の元素によって置換されることを特徴とする請求項第1項に記載の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)及び関連の強誘電性素材を用いた薄膜の製法に関する。

## 〔従来の技術及びその課題〕

チタン酸バリウムは、強誘電特性及びピエゾ電気特性を有するため、電子工学の分野において非常に有用な、興味深い材料であり、特に機械運動を電流に、また、電流を機械運動に変換する変換器として用いられている。チタン酸バリウムの誘電率は、電界中で負荷をかけることによって任意に変化できる。チタン酸バリウムの光学特性は、電界中にこれを供給することにより変えられるため、チタン酸バリウムは、一体化された電子装置内で、光学元素としてのポテンシャルを有する。また、チタン酸バリウムは、その強誘電性が電界

内で永久的に変化し、変化の状態が電氣的に検知できることから、コンピュータの電気メモリー装置に用いられている。

チタン酸バリウムは、現在、上述した適用及びその他の適用について、広範にわたって研究されており、特に薄膜の形状（ミクロン単位の厚さの膜）で、非常に有用であることが知られているが、このような膜の簡単に確実な、また、経済的な製造は、現在に至るまで困難であった。

従って、本発明の目的は、チタン酸バリウム及びこれと同等の素材を簡単な化学的手法を用いて薄膜に形成する方法を提供することにある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明によるチタン酸バリウム型の強誘電性素材から成る薄膜を、以下のようにして製造する。

まず、バリウム塩を水に溶解して第一の溶液を調製し、

チタン塩を有機溶媒に溶解して第二の溶液を調製し、

#### 〔実施例〕

以下に、上記した本発明の特徴の詳細を、好適な実施例において具体的に説明する。

本発明は、シリカやアルミナ等セラミック材料の製造方法として現在用いられているゾルゲル法と、幾つかの点において類似している。しかしながら、本発明は、膜形成基盤面に付着させた後加水分解し、乾燥、燃焼させる反応物質を溶解するのに有機溶媒を用いず、触媒も用いない点において、ゾルゲル法とは異なっている。本手法によれば、非常に薄い被膜が形成され、また、繰り返し浸漬及び加熱を行うことによって、有用な厚みの被膜が形成される。使用する液体前駆体は、本来のゾルではなく、より正確にはコロイド状の懸濁液であり、液体よりも固体懸濁物として付着されるため、膜形成基盤面に付着した時に、一回の付着で1ミクロンまで（即ち0.1乃至1ミクロン）の被膜を形成できる。

本発明は、第一及び第二の二種の溶液を混合してコロイドゲルを形成する工程を有する。この溶

上記第一の溶液と第二の溶液を混合してコロイド状懸濁液を形成する。

次に、上記コロイド状懸濁液を膜形成基盤上に付着させ、

形成されたコロイド状懸濁層を乾燥して、溶媒を除去し、

乾燥されたコロイド状懸濁層を燃焼して薄膜を形成する。

この時、前記バリウムは、ストロンチウム、ルビジウム、セシウム及び希土類元素から選択される一種以上の元素によって、その一部もしくは全部を置換しても良い。

#### 〔作用〕

上記のように構成された、チタン酸バリウム型の強誘電性素材から成る薄膜は、水に溶解したバリウムあるいはこれと同等の金属塩と、チタン塩の溶液が、混合されるだけで基盤付着用の懸濁液を形成する。また、この懸濁液がコロイド状であるため、これが基盤上に薄い被膜を形成するように作用する。

液成分のうち、第一の溶液は、バリウム塩の水溶液である。本発明では、バリウム塩として、広範な有用性があり、水に対して十分な溶解度を有する酢酸バリウムを用いた。酢酸バリウムのように水に溶解するバリウム塩は、外には僅かしか存在しないが、このうち、亜硝酸バリウム、塩化バリウム、ギ酸バリウムが有用な溶解度を有している。これらの塩は、酢酸バリウムと一部分または完全に置換することができるが、その際にはバリウム以外のイオンが以後の反応を阻害しないことを確認すべきである。酢酸バリウム  $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$  は、容易に無害な陰イオンに分解するため、特に問題は無い。

第二の溶液には、チタン塩を含有するメタノール、エタノール等の有機溶媒を用いる。この時、化合に必要な溶解度を示すような溶媒と塩を選択しなければならないのは、上述の水溶液と同様である。本発明においては、エタノール及びチタニウムエトキシドを用いた。また、これと同等の他のチタン塩、例えば、メタノールに溶解したチタ

ニウムメトキシド、ブタノールに溶解したチタニウムブトキシド、プロパノールに溶解したチタニウムプロポキシド等を用いることも可能である。

上述した第一及び第二の溶液は、別々に調製し、その後混合してコロイドを形成する。これらの溶液はバリウムとチタンが適切な存在比となるよう調製し、混合しなければならない。また、溶液の濃度もコロイドの粘性の変化を調製できるようにする。形成されたコロイドは、浸漬、噴射、塗布、ワイピングその他同等の手法により、基盤に付着させる。このような多様な付着方法、あるいはまた多様なコロイド粘性の調製方法を駆使することによって、所望の厚みを有する薄膜を製造することが可能になる。続いて、コロイド被膜を比較的中温(100乃至300℃)で加熱して溶媒残さを除去し、さらに高温(500乃至1000℃)で加熱して水和している水その他総ての水分を蒸発させ、バリウムとチタンを直接反応させる。上述の工程が、適切な調製のもとに行われた場合に、X線分析にて平均直径およそ50乃至300Å、

1ミクロンの薄膜を得る。

チタン酸バリウムは、ペロブスカイト型の構造をとり、同じ構造をとる他の一般式 $ABO_3$ 型の化合物と共に固溶体を形成する。この性質を利用すれば、チタン酸バリウムをベースとする薄膜の性質を広範囲にわたって変化させることができる。例えば、第一溶液に酢酸バリウムの水溶液、第二溶液にチタニウムメトキシドと2,4ペンタングジオンストロンチウムをエタノールに溶解した溶液を用い、これを適切な割合で混合してコロイドゲルを作成し、120℃で乾燥、800℃で加熱すれば、X線分析によりバリウムのおよそ30%がストロンチウムで置換されたペロブスカイト型の素材から成る薄膜が得られる。同様の性質を持つ元素として、このほかに、ルビジウム、セシウム、希土類元素を用いることもできる。下記の実験2に、上述した、本発明の変形例の詳細な調製方法を示す。

#### 実験2

a) 第一溶液の調製

特に160乃至210Åのチタン酸バリウムの微粉末あるいは結晶を含有する薄膜が形成される。

下記の実験1に、本発明のチタン酸バリウム薄膜の最適な製造方法を示した。

#### 実験1

a) 第一溶液の調製

1gの酢酸バリウムを25ccの水に溶解する。

b) 第二溶液の調製

0.9gのチタニウムエトキシドを25ccのエタノールに溶解する。

c) 第一溶液と第二溶液を混合(溶液pHをおよそ6.5に調整する)し、微粒子の懸濁液を得る。

d) 懸濁液を石英スライド上に延着する(プラチナ箔を用いても良い)。

e) 120℃で1時間乾燥した後、800℃で1時間加熱する。

f) 以上のようにして、X線分析により170乃至190Åの結晶径を有する $BaTiO_3$ の

0.30gの酢酸バリウムを25ccの水に溶解する。

b) 第二溶液の調製

0.40gのチタニウムエトキシド及び0.16gの2,4ペンタングジオンストロンチウムを25ccのエタノールに溶解する。

c) 第一溶液と第二溶液を混合する。

d) 混合溶液を石英スライドもしくはプラチナ箔上に延着する。

e) 空気乾燥する。

f) 800℃で1時間燃焼する。

g) 以上のようにして、分析の結果( $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ )の構造を有する1ミクロンの薄膜を得る。

#### [発明の効果]

従って、上述した本発明の化学的手法により、バリウムの水溶性の塩を用い、これを水に溶解し、チタニウムの溶液と混合するだけで、基盤付着用の懸濁液を調製でき、触媒も用いないため、従来のゾル-ゲル法よりも製造工程が省略でき、簡単

で経済的なチタン酸バリウム薄膜の製造ができる。  
 また、チタン酸バリウムと同様にペロブスカイト  
 型の構造をとる金属で置換することにより、 $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ の  
 ようなペロブスカイト型の強誘電性素材の薄膜を  
 製造することも可能である。

なお、本発明の適応は、例示された実施例に限  
 られるものでなく、特許請求の範囲に述べた本発  
 明の主旨を逸脱しない範囲での総ての変形例にお  
 いて、実施し得るものである。

代理人 弁理士 志 賀 富 士 弥

(外1名)

